



ULUSLARARASI TARIM, ÇEVRE ve SAĞLIK

KONGRESİ 26-28 EKİM 2018

Adnan Menderes Üniversitesi
Atatürk Kültür Merkezi, **AYDIN**



Organizasyon Sekreteryası

MOTTO
www.motto.tc

0232 446 06 10
info@motto.tc

61-) AMBALAJLI İÇME SUYU ÖRNEKLERİNDE AĞIR METAL ANALİZİ VE RİSK DEĞERLENDİRMESİ

Aşkın BİRGÜL*, Pelin TOLUNAY*, Hatice Kübra AKDOĞAN GÜL*, Perihan Binnur KURT KARAKUŞ*
*Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mimarsinan Mah. Mimarsinan Bulvarı Eflak Cad. No:177 16310 Yıldırım, BURSA

Son yıllarda dünya çapında önemli bir gündem maddesi haline gelen küresel ısınmaya paralel olarak, doğal kaynak rezervlerinin miktarı ve yeterliliği de tartışılmaya başlanmıştır. Meydana gelen iklim değişiklikleri su kaynaklarını önemli oranda etkilemekte, hızlı nüfus artışı beraberinde su talebinde artış getirmektedir. Su, yenilenebilir bir kaynak olmasına rağmen, bölgesel ölçekte tükenebilir bir kaynaktır. Nüfus artışı ve ekonomik kalkınma su tüketimini artırmıştır.

1997'de ambalajlı su ile tanışmış olan Türkiye pazarının günümüzde, 264 adet su markası bulunmaktadır. Ambalajlı su şirketlerinin 216'sı kaynak suyu, 36'sı maden suyu ve 12'si de filtrasyon işlemi yapılmış su üretmektedir. Ambalajlı su sektörü hacmi Türkiye'de 1,3 milyar €'ya ulaşmış ve yıllık kişi başına düşen ortalama ambalajlı su tüketimi 37 litre pet şişe su ve 89 litre damacana su olmak üzere 126 litredir.

Bu çalışma kapsamında 43 farklı ambalajlı içme suyu örneği üzerinde 16 farklı ağır metalin analiz işlemi gerçekleştirilmiş olup elde edilen veriler ışığında risk değerlendirmesi yapılmıştır. Analizi yapılan ambalajlı içme suyu örneklerinde en çok tespit edilen ağır metal türleri Baryum (Ba), Kurşun (Pb) ve Stronsiyum (Sr)'dur. Tespit edilen en yüksek ağır metal konsantrasyon değerleri Ba, Pb ve Sr için sırasıyla 366,08, 0,80, 6,01 ppb seviyelerindedir. USEPA Risk Değerlendirme Rehberi(RAGS) metodolojisi kullanılarak analizi gerçekleştirilen ambalajlı içme suyu örneklerinde maruz kalma dozu ve kanser riski belirleme işlemleri yapılmıştır. Ambalajlı içme suyunun içilmesi yoluyla maruz kalma dozu Ba, Pb ve Sr için ayrı ayrı olarak hesaplanmış ve 0,004, 0,029 ve 0,0012 µg/kg/gün olarak bulunmuştur.

Kanser eğimi faktörü değerleri Entegre Risk Bilgi Sistemi'nde yalnızca Cd, Cr ve Pb için mevcut olduğundan CR değeri Pb metali için hesaplanmıştır. Genel olarak bir milyonda 1 (10^{-6})'den büyük CR değeri USEPA tarafından önemli kabul edilir. Sonuçlar, Pb'un ambalajlı içme sularında yetişkinler için 10^{-6} 'yı aşan kanserojen indeks aralıkları sergilediğini göstermektedir. Bu ambalajlı içme suyu tüketmenin Pb seviyesine göre kanserojen risk oluşturduğunu göstermektedir. Bu nedenle, insan sağlığını korumak için uygun kontrol tedbirlerinin alınması gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ambalajlı su, ağır metal, maruziyet, kanserojen risk

HEAVY METAL ANALYSIS AND RISK ASSESSMENT IN PACKAGED DRINKING WATER SAMPLES

Aşkın BİRGÜL*, Pelin TOLUNAY*, Hatice Kübra AKDOĞAN GÜL*, Perihan Binnur KURT KARAKUŞ*
*Bursa Technical University, Engineering and Natural Sciences Faculty, Department of Environmental Engineering, Mimarsinan Mah. Mimarsinan Bulvarı Eflak Cad. No:177 16310, Yıldırım, BURSA

ABSTRACT

Parallel to global warming, which has become an important agenda in the world in recent years, the quantity and adequacy of natural resource reserves have also begun to be discussed. Climate changes coming to the plains affect the water resources in a significant way, rapid population increase and increase in water demand together.

Although water is a renewable resource, it is a viable resource on a regional scale. Population growth and economic development have increased water consumption.

Turkey who met packaged water in 1997 today, 264 water brand are available. 216 of the packaged water companies produce spring water, 36 of mineral water and 12 of filtered water. Packaged water volume of € 1.3 billion in the sector in Turkey has reached or packaged and average annual per capita water consumption is 126 liters 37 liters pet bottles and 89 liters of bottled water, including water.

In this study, analysis of 16 different heavy metals on 43 samples of different drinking water samples were carried out and risk assessment was performed on the obtained data. The most commonly detected heavy metals in packaged drinking water samples analyzed are Barium (Ba), Lead (Pb) and Strontium (Sr). The highest detected heavy metal concentrations are at levels of 366,08, 0,80, 6,01 ppb for Ba, Pb and Sr, respectively. Exposure doses and risk of cancer were determined in packaged drinking water samples analyzed using the USEPA Risk Assessment Guide (RAGS) methodology. Exposure by drinking drinking water was found to be 0.004, 0.029 and 0.0012 µg / kg / day for doses Ba, Pb and Sr, respectively.

The CR value is calculated for Pb metal as the cancer risk factor values are available only for Cd, Cr and Pb in the Integrated Risk Information System. In general, a large CR value of one billionth of a decade (10^{-6}) is considered significant by the USEPA. The results show that Pb exhibits carcinogenic index ranges of over 10^{-6} for adults in packaged drinking water. Consuming this packaged drinking water shows a carcinogenic risk relative to the level of Pb. For this reason, appropriate control measures must be taken to protect human health.

Keywords: Packaged water, heavy metal, exposure, risk of carcinogen

1. Giriş

Türkiye su kaynakları bakımından dünyanın verimli kullanıldığında yeterli olarak nitelendirilen bir bölgesinde yer almasına rağmen, kentleşme sürecine hazırlıksız yakalanılması, plansız kentleşme nedeniyle alt yapı yetersizlikleri, suyun temininde ve temiz su kaynaklarının korunmasında çeşitli sıkıntılara yol açmıştır. Ormanların yok edilmesi, su havzalarının yerleşime açılması su kaynaklarının kendini yenilemesini engellemektedir. İçme ve kullanma suyu ihtiyacına yönelik sağlıklı çözümlerin yıllarca geliştirilememesi, alt yapı eksikliklerinin giderilememesi toplumu içme suyu ihtiyacını karşılamak için alternatif çözümlere yöneltmiştir (Güler ve Vaizoğlu, 2012; SUDER,2017).

Sadece ülkemizde değil birçok gelişmiş ülkede şişelenmiş su, su ihtiyacını gideren bir içecek olmanın ötesinde sağlıklı yaşamın en önemli parçalarından biri olarak algılanmaktadır. Bugün gelişmekte olan bazı ülkelerde de şişelenmiş su, daha hijyenik olduğu için musluk suyuna alternatif olarak görülmektedir. Nitekim Türkiye’de de ambalajlı su ticareti uzun yıllar hijyen sorununu sürekli olarak gündemde tutan yöntemlerle gelişmiştir (SUDER, 2017). Göç, nüfus artışı ve bunların sonucunda yaşanan sağlıksız kentleşme, zaman zaman şehir musluk sularının kirli su olarak görülmesi, gelir düzeyinin yükselmesi, tüketim tercihlerinin değişmesi, “daha hijyenik ve sağlıklı” lezzetli ve güvenilir içme suyu talebi sonucunda ülkemizde, özellikle kentleşmiş bölgelerde ambalajlı su tüketimi hızla artmaktadır. Marmara, Ege ve İç Anadolu bölgeleri tüketimin en yoğun olduğu kesimlerdir (SUDER, 2017; Ayabakan ve ark., 2007).

Ülkemizin doğal kaynak suyu rezervleri açısından dünyanın en zengin üçüncü ülkesi olduğu ifade edilmektedir (SUDER, 2017). Kayaç ve akiferler içerisinde toplanan, bir çıkış noktasından sürekli olarak kendiliğinden akan sular doğal kaynak suyu olarak tanımlanır (Pehlivan, 2017).

Su sektöründeki büyüme devam etmektedir ve AB ülkeleri ile karşılaştırıldığında, Türkiye’de ambalajlı su tüketimi 2014 itibariyle bazı AB ülkelerine yaklaşmış, bazılarını da geçmiştir (SUDER, 2017). Hayatın temel maddesi olan su, kaynağından kullanım aşamasına kadar kimyasal ve fiziksel kirlenmelere çok elverişli olması nedeniyle, yaşamı tehdit edebilen birçok hastalığın da kaynağı olabilmektedir (Dönderici ve ark., 2010). Sağlıklı su dengeli mineral dağılımı olan, pestisit kalıntıları ve organik maddeler içermeyen, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirli kalite parametrelerine uyan ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemeyen su olarak kabul edilir (Bergun ve ark., 2009). Su kirliliği fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere 3’e ayrılmaktadır.

Suda meydana gelen kirliliğin büyük bir çoğunluğu kimyasal kirlenme ile meydana gelmektedir. Sanayi atıkları, tarımsal ilaç atıkları, petrol, deterjan atıkları su kimyasında önemli değişiklikler yapmaktadır (Sönmez ve ark., 2008). Ayrıca doğal sular, mineral, cevher ve kayaçlarda etkileşim yoluyla ayrışmalara ve bu şekilde metallerin suya karışmasına sebep olabilirler. Bu nedenle bazen yer altı suları çeşitli toksik metaller içerebilir. İçme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden kimyasal bileşimleri sürekli değişir. Toksik etkiye sahip ağır metalleri içeren suların uzun süreli içme amaçlı olarak tüketilmesi insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilir (Gündüz, 1994). Sözelimi içme amacıyla kullanılan sularda As, Pb, Mn, Cd, Cu, Hg Cr gibi ağır metallerin bulunması ciltte incelme, böbrek hasarı, karaciğer sirozu, sinir sisteminde ileti bozuklukları, gibi sorunlara yol açabilmektedir (EPA, 2009). Bu nedenle suların içilebilir olup olmadığına karar verebilmek açısından çeşitli kuruluşlar metal yoğunluğu bakımından bazı değerleri sınır değer olarak kabul etmiştir (WHO, 2006, Sağlık Bakanlığı, 2013).

Toplumun bir bölümünün, su ihtiyacını sağlıklı olduğuna güvenemediği için musluk suyu yerine ambalajlı sulardan karşıladığı bir gerçektir. Ambalajlanarak tüketime sunulan doğal kaynak suları ve içme sularının bakteri içermemesi kadar ağır metal bulunma durumu ve konsantrasyonu da önem arz etmektedir. Bu çalışmada şişelenmiş kaynak sularının ağır metal içeriği açısından karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışma kapsamında 43 farklı ambalajlı içme suyu örneği üzerinde 16 farklı ağır metalin analiz işlemi gerçekleştirilmiş olup elde edilen veriler ışığında risk değerlendirmesi yapılmıştır.

Toplanan su örneklerinin pH’ları uzun süre saklamak adına %70’lik konsantrasyona sahip HNO₃ ile pH=2’ye ayarlanmış ve su numuneleri analiz edilene kadar +4 °C de saklanmıştır.

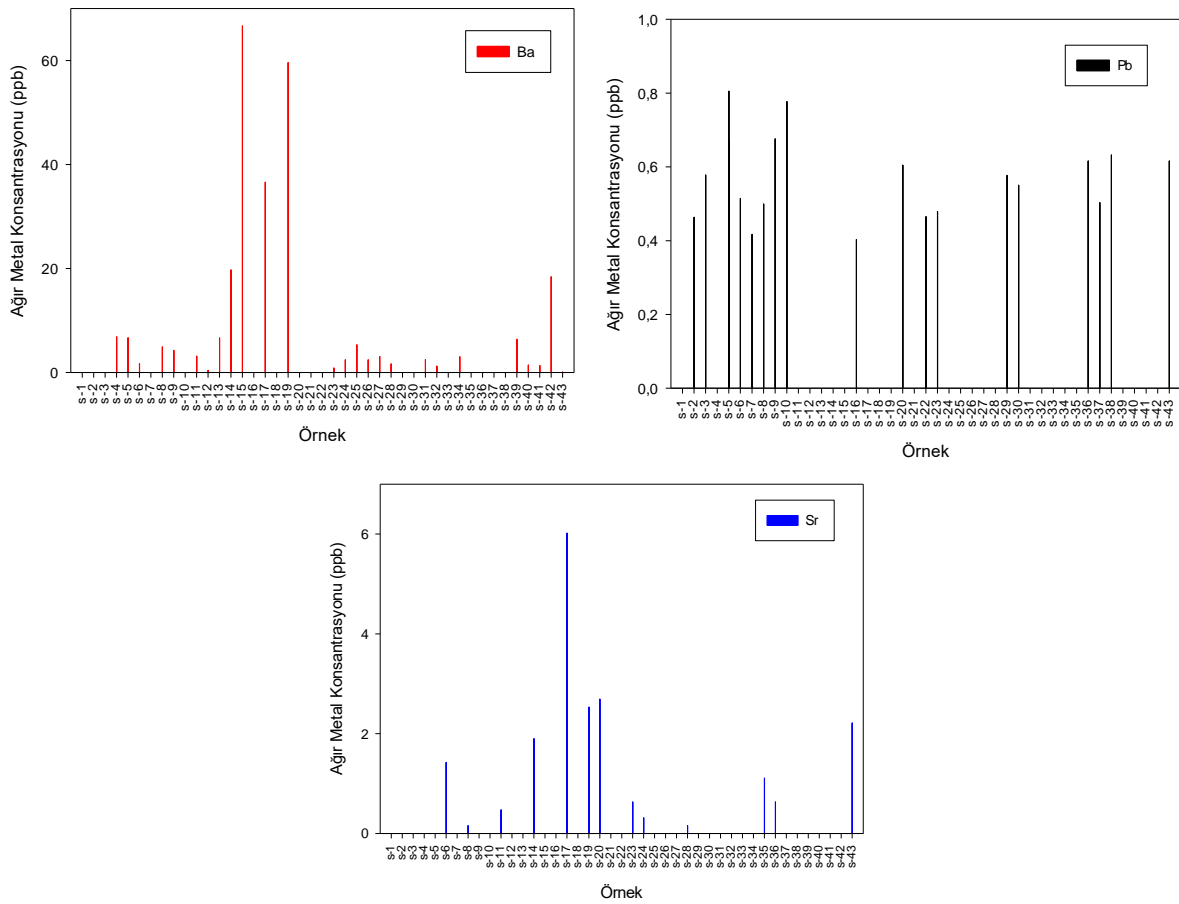
Bu çalışma kapsamında ambalajlı içme suyu örneklerinde Kadmiyum (Cd), Cıva (Hg), Kurşun (Pb), Vanadyum (V), Krom (Cr), Mangan (Mn), Kobalt (Co), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Çinko (Zn), Arsenik (As), elementleri ölçülmüştür. Analizler Multi element ICP stok çözeltisi (Agilent ICP-MS Stock Tuning Solution 5188-6564), Internal standart (Agilent Internal standard mix for ICP-MS systems 5188-6525), Asitler (Nitrik Asit (%70 Sigma Aldrich), Nitrik Asit (%65 Sigma Aldrich), Hidroklorik Asit (%37 Sigma Aldrich), Sülfürik Asit (%97 Sigma Aldrich), Hidrojen Peroksit (%30 Sigma Aldrich), Falkon Tüp (Isolab) Ultra Saf Su Cihazı (Purelab Flex), Yüksek Saflıkta Argon Gazı (%99.995), Yüksek Saflıkta Helyum Gazı (%99.995) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Analizlerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Su örneklerindeki ağır metal değerleri; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS Agilent 7700 Model) cihazı ile ölçülmüştür.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Ağır Metal Konsantrasyon Seviyeleri

Bu çalışma kapsamında 43 farklı ambalajlı içme suyu örneği üzerinde 16 farklı ağır metalin analiz işlemi gerçekleştirilmiş olup elde edilen veriler ışığında risk değerlendirmesi yapılmıştır. Analizi yapılan ambalajlı içme suyu örneklerinde en çok tespit edilen ağır metal türleri Baryum (Ba), Kurşun (Pb) ve Stronsiyum (Sr)'dur. Tespit edilen en yüksek ağır metal konsantrasyon değerleri Ba, Pb ve Sr için sırasıyla 366,08, 0,80, 6,01 ppb seviyelerindedir. Şekil 1 'de incelenen ambalajlı içme suyu örneklerinde tespit edilen ağır metal konsantrasyon seviyeleri gösterilmektedir.



Şekil 1. İncelenen Ambalajlı İçme Suyu Örneklerinde Tespit Edilen Ağır Metal Konsantrasyon Seviyeleri

3.2. Tahmini Günlük Maruziyet Oranının Belirlenmesi

Sucul ekosistemler için insan sağlığı risk değerlendirme metodolojileri literatürde tanımlanmıştır (Li ve Zhang 2010; USEPA 1989, 2005; Wu ve diğerleri 2009). USEPA Risk Değerlendirme Rehberi (RAGS) metodolojisinden (USEPA 1989) elde edilen risk değerlendirmesine ilişkin sayısal ifadeler şu şekilde verilir:

$$Ding = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

Burada; Ding: ambalajlı içme suyunun içilmesi yoluyla maruz kalma dozu ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{gün}$); C: ambalajlı içme suyu içindeki tahmini metal konsantrasyonudur ($\mu\text{g}/\text{L}$); IR: Beslenme oranı (yetişkinler için 0,34 L/gün); EF maruziyet sıklığı (365 gün/yıl); ED maruz kalma süresi (yetişkinler için 70 yıl); BW ortalama vücut ağırlığı (yetişkinler için 70 kg) ve AT ortalama zamanı (yetişkinler için 25.550 gün) ifade eder.

Kanser riski (CR) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$CRing = \frac{Ding}{SFing} \quad (3)$$

Burada; SFing: kanser eğim faktörüdür. SFing değerleri Pb için; 8.5 mg/kg/gün'dür (USEPA 1989, 2005; Yu ve diğerleri 2010; Vieira ve diğerleri 2011).

USEPA Risk Değerlendirme Rehberi (RAGS) metodolojisi kullanılarak analizi gerçekleştirilen ambalajlı içme suyu örneklerinde maruz kalma dozu ve kanser riski belirlemesi işlemleri yapılmıştır. Ambalajlı içme suyunun içilmesi yoluyla maruz kalma dozu Ba, Pb ve Sr için ayrı ayrı olarak hesaplanmış ve 0,004, 0,029 ve 0,0012 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{gün}$ olarak bulunmuştur.

Kanser eğimi faktörü değerleri Entegre Risk Bilgi Sistemi'nde yalnızca Cd, Cr ve Pb için mevcut olduğundan CR değeri Pb metali için hesaplanmıştır. Genel olarak bir milyonda 1 (10^{-6})'den büyük CR değeri USEPA tarafından önemli kabul edilir. Sonuçlar, Pb'un ambalajlı içme sularında yetişkinler için 10^{-6} 'yı aşan kanserojen indeks aralıkları sergilediğini göstermektedir. Bu ambalajlı içme suyu tüketmenin Pb seviyesine göre kanserojen risk oluşturduğunu göstermektedir. Bu nedenle, insan sağlığını korumak için uygun kontrol tedbirlerinin alınması gerekmektedir.

4. Sonuçlar

Analizi yapılan ambalajlı içme sularının ağır metal yoğunluğu bakımından içilebilir nitelikte olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak Kurşun, Baryum ve Stronsiyum numunelerde en sık rastlanılan ağır metal türleri olarak göze çarpmaktadır. Bunun yanı sıra ambalajlı içme sularının ağır metal yönünden sürekli izlenmesi sağlanarak toplum sağlığının korunmasına yönelik uygun ve gerekli tedbirler alınabilir. Sağlık risk değerlendirmeleri göz önünde bulundurulduğunda ambalajlı içme suyu tüketmenin Pb seviyesine göre kanserojen risk oluşturduğu gözlenmektedir. Bu nedenle, insan ve toplum sağlığının korunması açısından uygun kontrol tedbirlerinin alınması gerekmektedir.

Kaynaklar

Ayabakan S, Çelik A, Erdoğan E, 2007. Damacana su pazar analizi ve dağıtım ağı tasarımı. Endüstri Mühendisliği Dergisi. 18 (3), 2-12.

- Begun, A., Ramaiah, M., Harikrishna, S., 2009. Analysis of Heavy Metals Concentration in Soil and Lichens from various Localities of Hosur Road, Bangalore, India. *E-J Chem.*, 6 (1), 13-22.
- Dönderici, Z.S., Dönderici, A., Başarı, F., 2010. Kaynak sularının fiziksel ve kimyasal Kaliteleri üzerine bir araştırma. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*. 67 (4), 167-72.
- EPA, 2009. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf> (Erişim Tarihi: 07.12.2014).
- Gungormus, E., Tuncel, S., Tecer, L.H., Sofuoglu, S.C., 2014. Inhalation and dermal exposure to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and associated carcinogenic risks in a relatively small city. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 108, 106-113
- Gül, M., ve Akpınar, G. M. (2012). An Assessment of Factors Affecting Packaged Water Consumption Decisions of The Households. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 10(2), 252-257.
- Güler Ç, Vaizoğlu, S.A., 2012. Ekosistemler ve Sağlık. Eds.: Güler Ç, Akın L. İn: Halk sağlığı Temel Bilgiler 2.Cilt. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 574-587.
- Gündüz T, 1994.. Çevre Sorunları. Ankara: Bilge Yayıncılık, 130-3.
- Li, S.Y., Zhang, Q.F. (2010). Spatial characterization of dissolved trace elements and trace metals in the upper Han River (China) using multivariate statistical techniques, *J Hazard Mater*, 176, 1-3, 579-588. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.069.
- Nougadère, A., Sirot, V., Kadar, A., Fastier, A., Truchot, E., Vergnet, C., Hommet, F., Baylé, J., Gros, P., Leblanc, J. C. 2012. "Total diet study on pesticide residues in France: Levels in food as consumed and chronic dietary risk to consumers", *Environmental International*, 45, 135-150.
- Pehlivan R., 2017. Şişe Sularının Kalitesi ve Tüketicinin Korunması. www.gidahareketi.org/su/sise_sularinin_kalitesi.pdf (Erişim Tarihi 10.03.2017).
- Sönmez, A.Y., Hisar, O., Karataş, M., 2008. Sular Bilgisi. Nobel Bilim ve Araştırma Merkezi. Ankara: Nobel Basımevi, 64-201.
- SUDER, 2017. Ambalajlı Su Üreticileri Derneği. Sektör Hakkında- Genel Yapı ve rakamsal Büyüklük. <http://www.suder.org.tr/sector.html> (Erişim Tarihi: 10.03.2017).
- T.C. Sağlık Bakanlığı İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelikte değişiklik yapılmasına dair yönetmelik. 7.3.2013 tarihli Resmi Gazete. Sayı 28580.
- USEPA (1989). Risk assessment guidance for superfund, vol 1, human health evaluation manual (part A), Report EPA/540/1-89/002, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- USEPA (2005). Guidelines for carcinogenic risk assessment, Risk assessment forum, Washington, DC, EPA/630/P-03/001F
- Vieira, C., Morais, S., Ramos, S., Delenie-Matos, C., Oliverira, M. (2011). Mercury, Cadmium, Lead and Arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: intra and inter-specific variability and human health risks for consumption, *Food Chem Toxicol.*, 49, 4, 923-932. doi: 10.1016/j.fct.2010.12.016.
- WHO, 2006. Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum Vol. 1, Recommendations. -3rd ed. Electronic version for the Web, 2006. Available from http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf (Erişim Tarihi: 10.03.2017).

Wu, B., Zhao, D.Y., Jia, H.Y., Zhang, Y., Zhang, X.X., Cheng, S.P. (2009). Preliminary risk assessment of trace metal pollution in surface water from Yangtze River in Nanjing section, China. *Bull Environ Contam Toxicol.*, 82, 4, 405–409. doi: 10.1007/s00128-008-9497-3.

Yu, F.C., Fang, G.H., Ru, X.W. (2010). Eutrophication, health risk assessment and spatial analysis of water quality in Gucheng Lake, China, *Environ Earth Sci.*, 59, 8, 1741–1748. doi: 10.1007/s12665-009-0156-8.